

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-238496

(43)Date of publication of application : 31.08.1999

(51)Int.Cl.

H01M 2/16

(21)Application number : 10-038446

(71)Applicant : MITSUBISHI PAPER MILLS LTD

(22)Date of filing : 20.02.1998

(72)Inventor : AIZAWA WAKANA
MATSUBAYASHI TATSURO
HYODO KENJI

(54) BATTERY SEPARATOR, ITS MANUFACTURE, AND BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a battery separator excellent in the hydrophilic property, etc., together with a manufacturing method of such separator, and offer a battery which incorporates such a separator and exerts a high performance.

SOLUTION: A battery separator is structured so that at least part of the fiber surfaces of a non-woven cloth consisting of polyolefin series fibers is covered with a polymer containing a monomer component which contains carboxylic acid radical and/or sulfonic acid radical, and a battery is formed using this type of separator. The polymer should preferably contain no less than 40 wt.% monomer component containing carboxylic acid radical and/or sulfonic acid radical, and its weight-averaged molecular weight be over 100,000. The separator is manufactured by subjecting the polymer covering of the fiber surfaces to a heat treatment or irradiation with active beams of light.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]A separator for cells characterized by coming to be covered with a polymer in which at least a part of fiber surface of a nonwoven fabric which consists of polyolefin fibers contains a monomer component containing a carboxylic acid group and/or a sulfonic group 40% of the weight or more.

[Claim 2]A separator for cells characterized by coming to be covered with the with a weight average molecular weight of 100,000 or more polymer in which at least a part of fiber surface of a nonwoven fabric which consists of polyolefin fibers contains a monomer component containing a carboxylic acid group and/or a sulfonic group.

[Claim 3]The separator for cells according to claim 1 or 2, wherein a polymer is polyacrylic acid.

[Claim 4]Claims 1-3 containing a kind of microfilament at least as a polyolefin fiber are the separators for cells of a statement either.

[Claim 5]Claims 1-4, wherein a nonwoven fabric is a wet process nonwoven fabric are the separators for cells of a statement either.

[Claim 6]Claims 1-5, wherein a nonwoven fabric is a stream confounding nonwoven fabric are the separators for cells of a statement either.

[Claim 7]To a solution or dispersion liquid containing a polymer which contains a monomer component containing a carboxylic acid group and/or a sulfonic group 40% of the weight or more. A manufacturing method of a separator for cells making it impregnated with a nonwoven fabric which consists of polyolefin fibers, heating more than the melting point of at least one sort of textiles which subsequently constitute this nonwoven fabric, and fixing a polymer on the polyolefin fiber surface.

[Claim 8]Make it a solution or dispersion liquid containing a polymer which contains a monomer component containing a carboxylic acid group and/or a sulfonic group 40% of the weight or more impregnated with a nonwoven fabric which consists of polyolefin fibers, and, subsequently to this nonwoven fabric, they are irradiated with active light, A manufacturing method of a separator for cells fixing a polymer on the polyolefin fiber surface.

[Claim 9]To a solution or dispersion liquid containing a with a weight average molecular weight [containing a monomer component containing a carboxylic acid group and/or a sulfonic group] of 100,000 or more polymer. A manufacturing method of a separator for cells making it impregnated with a nonwoven fabric which consists of polyolefin fibers, heating more than the melting point of at least one sort of textiles which subsequently constitute this nonwoven fabric, and fixing a polymer on the polyolefin fiber surface.

[Claim 10]To a solution or dispersion liquid containing a with a weight average molecular weight [containing a monomer component containing a carboxylic acid group and/or a sulfonic group] of 100,000 or more polymer. A manufacturing method of a separator for cells making it impregnated with a nonwoven fabric which consists of polyolefin fibers, irradiating with active light subsequently to this nonwoven fabric, and fixing a polymer on the polyolefin fiber surface.

[Claim 11]Claims 7-10, wherein a polymer is polyacrylic acid are the manufacturing methods of a separator for cells of a statement either.

[Claim 12]Claims 7-11 containing a kind of microfilament at least as a polyolefin fiber are the

manufacturing methods of a separator for cells of a statement either.

[Claim 13] Claims 7-12, wherein a nonwoven fabric is a wet process nonwoven fabric are the manufacturing methods of a separator for cells of a statement either.

[Claim 14] Claims 7-13, wherein a nonwoven fabric is a stream confounding nonwoven fabric are the manufacturing methods of a separator for cells of a statement either.

[Claim 15] Claims 1-6 are the cells using a separator for cells of a statement either.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Field of the Invention]This invention relates to the manufacturing method, the separator for cells, and cell of the separator for cells for alkaline secondary batteries, such as a nickel-cadmium battery, a nickel zinc carbon cell, and a nickel hydride battery, especially about the manufacturing method and cell of the separator for cells, and the separator for cells.

[0002]

[Description of the Prior Art]Now, alkaline secondary batteries, such as a nickel-cadmium battery, a nickel zinc carbon cell, and a nickel hydride battery, have spread as a driving source of not only a small household equipment but large-sized apparatus. The alkaline secondary battery has the characteristics, such as high power, high energy density, a long life, and high capacity.

Use by a wide range field of industry is expected.

[0003]The alkaline secondary battery comprises an anode, a negative electrode, a separator for cells, and an electrolysis solution at least. In the separator for cells currently used with the alkaline secondary battery. Compatibility with an electrolysis solution (alkaline aqueous solution) is good, and rate of adsorption and solution retention are excellent. It has the alkali resistance and oxidation resistance which can be equal to a repetition of prolonged charge and discharge. It is a thin film so that it can respond to the miniaturization of having the gas generated inside the cell, and sufficient breathability which does not bar the penetration of ion, and a cell, and thickness is [internal resistance is small,] uniform, and the performances, such as excelling also in a mechanical strength, are demanded.

[0004]Generally as a separator for cells which fills the above-mentioned characteristic, a nonwoven fabric is used. As textiles which constitute a nonwoven fabric, polyester fiber, polyvinyl chloride system textiles, a polyvinylalcohol fiber, polyacrylonitrile system textiles, a polyamide fiber, a polyolefin fiber, etc. are used. As an alkaline secondary battery, the nonwoven fabric which consists of a polyamide fiber excellent in compatibility with an electrolysis solution was used with the conventionally common nickel-cadmium battery in many cases.

[0005]In the alkaline secondary battery, if the cell of a charging state is saved under an elevated temperature, the self-discharge phenomenon in which capacity falls poses a problem. As this one cause, the reduction reaction of the anode by the decomposition product of the separator for cells is considered. Since it was hydrolyzed by the electrolysis solution, it was easy to produce a decomposition product and especially the polyamide fiber had the fault that a self-discharge phenomenon was promoted. This phenomenon poses a problem more with the nickel hydride battery which used the hydrogen storing metal alloy as a negative electrode.

[0006]For this reason, the nonwoven fabric which uses the polyolefin fiber excellent in alkali resistance and oxidation resistance as the main ingredients came to be used for dominance. However, since the compatibility over an electrolysis solution is low, the polyolefin fiber needs to perform hydrophilization treatment represented by sulfonation treatment, graft polymerization processing of a hydrophilic monomer, corona discharge treatment, and surface-active agent

dipping treatment.

[0007]Sulfonation treatment and graft polymerization processing among the above-mentioned hydrophilization treatment, a sulfonic group — since it has combined with the textiles which can introduce the functional group which has the ion exchange capacity of the carboxylic acid group etc. to call into polyolefine textiles and from which these functional groups constitute a nonwoven fabric, it has the advantage of not separating. It is thought that these functional groups catch impurities contained in a cell, such as a nitrogen compound and polyvalent metal ion, and raise a battery characteristic. However, since concentrated sulfuric acid is used for sulfonation treatment, it has the fault that textiles deteriorate, and also it has the fault that work environment is not good and that a manufacturing cost is high. Although graft polymerization processing is processing which combines the monomer and/or oligomer which mainly have a carboxylic acid group with the textiles which constitute a nonwoven fabric, there is a problem that the monomer which has a carboxylic acid group is pungent, and work environment gets worse.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]There is a technical problem of this invention in providing the cell which has the high performance which uses the separator for cells which has the outstanding hydrophilic nature, ion exchange capacity, etc., and the easy and safe manufacturing method and this separator for cells of this separator for cells.

[0009]

[Means for Solving the Problem]This invention persons came to find out the next invention, as a result of inquiring wholeheartedly, in order to solve an aforementioned problem.

[0010](1) A separator for cells characterized by coming to be covered with a polymer in which at least a part of fiber surface of a nonwoven fabric which consists of polyolefin fibers contains a monomer component containing a carboxylic acid group and/or a sulfonic group 40% of the weight or more.

[0011](2) A separator for cells characterized by coming to be covered with the with a weight average molecular weight of 100,000 or more polymer in which at least a part of fiber surface of a nonwoven fabric which consists of polyolefin fibers contains a monomer component containing a carboxylic acid group and/or a sulfonic group.

[0012](3) A separator for cells the above (1) or given in (2), wherein a polymer is polyacrylic acid.

[0013](4) Above-mentioned (1) – (3) containing a kind of microfilament at least as a polyolefin fiber is a separator for cells of a statement either.

[0014](5) Above-mentioned (1) – (4), wherein a nonwoven fabric is a wet process nonwoven fabric is a separator for cells of a statement either.

[0015](6) Above-mentioned (1) – (5), wherein a nonwoven fabric is a stream confounding nonwoven fabric is a separator for cells of a statement either.

[0016](7) To a solution or dispersion liquid containing a polymer which contains a monomer component containing a carboxylic acid group and/or a sulfonic group 40% of the weight or more. A manufacturing method of a separator for cells making it impregnated with a nonwoven fabric which consists of polyolefin fibers, heating more than the melting point of at least one sort of textiles which subsequently constitute this nonwoven fabric, and fixing a polymer on the polyolefin fiber surface.

[0017](8) To a solution or dispersion liquid containing a polymer which contains a monomer component containing a carboxylic acid group and/or a sulfonic group 40% of the weight or more. A manufacturing method of a separator for cells making it impregnated with a nonwoven fabric which consists of polyolefin fibers, irradiating with active light subsequently to this nonwoven fabric, and fixing a polymer on the polyolefin fiber surface.

[0018](9) To a solution or dispersion liquid containing a with a weight average molecular weight [containing a monomer component containing a carboxylic acid group and/or a sulfonic group] of 100,000 or more polymer. A manufacturing method of a separator for cells making it impregnated with a nonwoven fabric which consists of polyolefin fibers, heating more than the melting point of at least one sort of textiles which subsequently constitute this nonwoven fabric,

and fixing a polymer on the polyolefin fiber surface.

[0019](10) To a solution or dispersion liquid containing a polymer with a weight average molecular weight of 100,000 or more, containing a monomer component containing a carboxylic acid group and/or a sulfonic group. A manufacturing method of a separator for cells making it impregnated with a nonwoven fabric which consists of polyolefin fibers, irradiating with active light subsequently to this nonwoven fabric, and fixing a polymer on the polyolefin fiber surface.

[0020](11) Above-mentioned (7) - (10), wherein a polymer is polyacrylic acid is a manufacturing method of a separator for cells of a statement either.

[0021](12) Above-mentioned (7) - (11) containing a kind of microfilament at least as a polyolefin fiber is a manufacturing method of a separator for cells of a statement either.

[0022](13) Above-mentioned (7) - (12), wherein a nonwoven fabric is a wet process nonwoven fabric is a manufacturing method of a separator for cells of a statement either.

[0023](14) Above-mentioned (7) - (13), wherein a nonwoven fabric is a stream confounding nonwoven fabric is a manufacturing method of a separator for cells of a statement either.

[0024](15) The above (1) - (6) is a cell using a separator for cells of a statement either.

[0025]Since separator [of this invention] for cells (1) - (6) is a nonwoven fabric which consists of polyolefin fibers, it has tolerance and oxidation resistance over a good electrolysis solution. Since a carboxylic acid group and/or a sulfonic group are fixed by fiber surface which constitutes a nonwoven fabric, it has good compatibility to an alkaline electrolytic solution, and also it is possible to catch effectively an impurity which degrades battery capacity, and a battery characteristic can be raised.

[0026]In a separator for cells of this invention (1), a polymer fixed by fiber surface which constitutes a nonwoven fabric is characterized by containing a monomer component containing a carboxylic acid group and/or a sulfonic group 40% of the weight or more. For this reason, the amount of polymers fixed can reveal compatibility, impurity capturing capacity, etc. to an electrolysis solution required as a battery separator at least. In order to reveal compatibility over impurity capturing capacity required as a separator for cells, and an electrolysis solution in less than 40 % of the weight, Quantity of a polymer which a nonwoven fabric is made to fix must be increased, and some polymers may serve as an impurity within a cell, without immobilization not only to becoming a cost hike but textiles going thoroughly.

[0027]In a separator for cells of this invention (2), it is characterized by polymers containing a monomer component containing a carboxylic acid group and/or a sulfonic group which were fixed by fiber surface which constitutes a nonwoven fabric being 100,000 or more weight average molecular weight. Since a polymer containing a monomer component containing a carboxylic acid group and/or a sulfonic group has solubility to alkaline liquid, it may dissolve in an electrolysis solution temporally, but when weight average molecular weight is 100,000 or more, solubility falls and its stability increases.

[0028]Like a separator for cells of this invention (3), polyacrylic acid can be conveniently used as a polymer in a separator for cells (1), or (2). Since polyacrylic acid contains a carboxylic acid group, compatibility and impurity capturing capacity to an electrolysis solution are revealed effectively.

[0029]Like a separator for cells of this invention (4), in either of separator for cells (1) - (3), since specific surface area of a nonwoven fabric will become large if a kind of microfilament is contained at least as a polyolefin fiber, the solution retention of an electrolysis solution can also be raised.

[0030]Like a separator for cells of this invention (5), it becomes a thin separator for cells corresponding to [that a nonwoven fabric is a wet process nonwoven fabric] a miniaturization of a cell in either of separator for cells (1) - (4).

[0031]Like a separator for cells of this invention (6), in either of separator for cells (1) - (5), since textiles which constitute a nonwoven fabric as a nonwoven fabric is a stream confounding nonwoven fabric are entangled firmly in three dimensions, it becomes the separator for cells excellent in a mechanical strength.

[0032]You make it a solution or dispersion liquid containing a polymer containing a monomer component containing a carboxylic acid group and/or a sulfonic group which have first the effect

of making a nonwoven fabric revealing hydrophilic nature impregnated with a nonwoven fabric with the manufacturing method (7) and (9) of a separator for cells of this invention.

Subsequently, it heats more than the melting point of at least one sort of textiles which constitute this nonwoven fabric, this polymer and textiles are united, and it is made to fix. Thus, since an obtained separator for cells is the polyolefin fiber textiles of a nonwoven fabric excelled [polyolefin fiber] in alkali resistance, a polymer united with textiles cannot be easily eluted to an electrolysis solution, and is stable.

[0033] You make it a solution or dispersion liquid containing a polymer containing a carboxylic acid group and/or a sulfonic group impregnated with a nonwoven fabric with the manufacturing method (8) and (10) of a separator for cells of this invention. Subsequently, this nonwoven fabric is irradiated with active light, such as ultraviolet rays and an electron beam, and the active spots, such as radical species, etc. are made to form in a fiber surface and/or this polymer. A fiber surface is made to fix a polymer chemically, when the active spot generated to a polymer and the active spot generated to a fiber surface react, a polymer should serve as the amount of polymers further, and combine with textiles chemically because the active spot generated to a polymer reacts and suits — even when there is **** as for nothing, it becomes insolubility to an electrolysis solution.

[0034] In manufacturing method [of a separator for cells of this invention] (7) – (10), like sulfonation treatment or graft polymerization processing, since a stimulative substance is not used, work environment is dramatically good.

[0035] A separator for cells of this invention which has compatibility over a good electrolysis solution, impurity capturing capacity, etc. (1) can be obtained with the manufacturing method (7) and (8) of a separator for cells of this invention.

[0036] A polymer containing a carboxylic acid group and/or a sulfonic group which were fixed by fiber surface of a nonwoven fabric can obtain a stable separator for cells (2) to an electrolysis solution with the manufacturing method (9) and (10) of a separator for cells of this invention.

[0037] In a manufacturing method (11) of a separator for cells of this invention, a separator for cells of this invention (3) can be obtained. Since polyacrylic acid is cheap, it is industrially advantageous.

[0038] In a manufacturing method (12) of a separator for cells of this invention, deposit efficiency of a polymer can be made high by containing a kind of microfilament at least as a polyolefin fiber. A separator for cells of this invention excellent in the solution retention of an electrolysis solution (4) can be obtained.

[0039] In a manufacturing method (13) of a separator for cells of this invention, a separator corresponding to a miniaturization of a cell can be obtained like a separator for cells of this invention (5) by using a wet paper-milling nonwoven fabric in which thin-film-izing is possible.

[0040] It is possible to apply a strong tension on a process in a manufacturing method (14) of a separator for cells of this invention, as a nonwoven fabric is a stream confounding nonwoven fabric, and workability is good. A separator for cells of this invention which was excellent in a mechanical strength (6) can be obtained.

[0041] Either of separator [of this invention] for cells (1) – (6) excellent in character, such as compatibility over an electrolysis solution, is used for a cell (15) of this invention, since, it is high capacity, a self-discharge phenomenon does not happen easily, and it has the Hideyasu characteristic of being long lasting.

[0042]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained in detail.

[0043] In the polymer containing the carboxylic acid group and/or sulfonic group concerning a manufacturing method of the separator for cells of this invention, and the separator for cells, As a monomer containing the carboxylic acid group or sulfonic group which forms this polymer, (Meta) Acrylic acid, crotonic acid, itaconic acid, maleic acid, fumaric acid, Itaconic acid anhydride, styrene sulfonic acid, divinyl polyoxyethylene-alkyl-phenyl-ether sulfonic acid, vinyl polyoxyethylene-alkyl-phenyl-ether sulfonic acid, acrylic acid polyethylene sulfonic acid, etc. are mentioned.

[0044] The polymer concerning the manufacturing method of the separator for cells of this

invention and the separator for cells is obtained as the single polymer of the above-mentioned monomer, or a copolymer of the above-mentioned monomer and other monomers. As other monomers, acrylic ester (meta), itaconic acid monoester, Maleic acid monoester, fumaric acid monoester, vinylbenzene, Styrene, methylstyrene, divinylbenzene, a methyl vinyl ketone, Phenyl vinyl ketone, the methyl vinyl ether, phenylvinyl ether, Allyl alcohol, vinyl acetate, benzoic acid vinyl, ethylene, propylene, A butene, butadiene, isoprene, 1,5-hexadiene 3-oar, 2,5-dimethyl- 1,5-hexadiene, 1,5-hexadiene, 1,7-octadien, and 3,7-dimethyl- 2,6-octadien 1-oar etc. are mentioned.

[0045]The polymer containing the carboxylic acid group and/or sulfonic group concerning a manufacturing method of the separator for cells of this invention and the separator for cells can also be obtained by performing graft polymerization processing, hydrolysis treatment, and sulfonation treatment to the polymer which does not contain these acid radicals.

[0046]As a polymer containing the carboxylic acid group and/or sulfonic group concerning a manufacturing method of the separator for cells of this invention, and the separator for cells, it is also possible to use commercial cation exchange resin. As cation exchange resin, "duo RAIOTO" (made by Sumitomo Chemical), "diagram ion" (made by Mitsubishi Chemical), "Dowex" (made by the Dow Chemical), etc. are mentioned.

[0047]In the manufacturing method (7) of the separator for cells of this invention (1), and the separator for cells, and (8), 40 % of the weight or more is suitable for the content to the polymer of the monomer which has this acid radical of the polymer containing a carboxylic acid group and/or a sulfonic group. In the manufacturing method (9) of the separator for cells of this invention (2), and the separator for cells, and (10), 100,000 or more are suitable for the weight average molecular weight of the polymer containing a carboxylic acid group and/or a sulfonic group.

[0048]The nonwoven fabric concerning the manufacturing method of the separator for cells of this invention and the separator for cells consists of polyolefin fibers. As a polyolefin fiber, the textiles which consist of a polyolefine independent, or the textiles which consist of a copolymer of an olefin and other monomers are said. They may be mixed textiles of a polyolefin fiber and other textiles. (Poly) As an olefin, ethylene, propylene (poly), a methyl(poly) pentene, a butene (poly), ethylene-(poly) propylene, ethylene-(poly) butene-propylene, etc. can be mentioned, for example (poly). As an olefin and a monomer of others in which copolymerization is possible, butanoic acid vinyl, vinyl acetate, vinyl alcohol (saponification after polymerizing vinyl acetate), etc. can be mentioned.

[0049]The sectional shape in particular of the textiles which can be used for the nonwoven fabric concerning the manufacturing method of the separator for cells of this invention and the separator for cells does not have restriction, and circular, an ellipse form, a triangle, a star shape, T type, U type, Y type, and foliaceous ** can be used for it. What has an opening can be used for textiles. When solution retention required for the separator for cells is taken into consideration, it is preferred to use the assembled-die bicomponent fiber divided into a microfilament.

[0050]1-30 micrometers of ***** are [the textiles which can be used for the nonwoven fabric concerning the manufacturing method of the separator for cells of this invention, and the separator for cells] preferred. It is preferred to use at least one sort of microfilaments whose fiber diameters are 1-10 micrometers. If a fiber diameter is thinner than 1 micrometer, a nonwoven fabric will become precise too much and permeability will fall. Conversely, if it becomes thicker than 30 micrometers, although voidage will become large, specific surface area falls and solution retention falls. Fiber length is preferred 1-50 mm. If fiber length exceeds 50 mm, when manufacturing a nonwoven fabric, a tangle of textiles will arise, and the homogeneity of the separator for cells will be lost.

[0051]Although the nonwoven fabric concerning the separator for cells of this invention can be manufactured by any method of a dry method and the wet milling-paper method, in order to correspond to thin film-ization, its wet milling-paper method is preferred.

[0052]The nonwoven fabric concerning the separator for cells of this invention can use the stream confounding nonwoven fabric excellent in the mechanical strength for dominance. Stream

confounding processing is the method of making the textiles which carry a nonwoven fabric by the monolayer or a double layer on a base material, inject a stream from the web upper part, and constitute the nonwoven fabric confounding in three dimensions. This stream confounding processing may be performed only on one side of a nonwoven fabric, it may go to both sides, or any may be sufficient.

[0053]Although you make it the solution or dispersion liquid containing the polymer containing the monomer containing a carboxylic acid group and/or a sulfonic group impregnated with a nonwoven fabric in the manufacturing method of the separator for cells of this invention, As a medium of this solution or dispersion liquid, although water and an organic solvent can be used, since work environment is comfortable, water can be used conveniently.

[0054]When the wettability of the above-mentioned solution or dispersion liquid, and a nonwoven fabric is low, a surface-active agent may be added to a solution or dispersion liquid.

Hydrophilization treatment, such as corona discharge treatment, glow discharge processing, and plasma discharge processing, may be performed to the nonwoven fabric before being impregnated.

[0055]With the manufacturing method (7) and (9) of the separator for cells of this invention, after making it the solution or dispersion liquid of a polymer impregnated with a nonwoven fabric, a polymer is fixed in a fiber surface by heating. Cooking temperature is set up more than the melting point of at least a kind of textiles which constitute a nonwoven fabric.

[0056]The manufacturing method (8) of the separator for cells of this invention and the active light concerning (10) are ultraviolet rays, radiation (alpha rays, a gamma ray, an electron beam, X-rays, neutron beam), etc. Among these, ultraviolet rays and an electron beam are most suitably used from a point of handling and degradation of a nonwoven fabric.

[0057]

[Example]This invention is explained in full detail according to an example.

[0058]After the fineness of 3 deniers which consists of manufacture polypropylene and the ethylene-vinylalcohol copolymer of example 1 wet process nonwoven fabric, and textiles division, 0.2 denier (3.9 micrometers) and 10 mm of fiber length's assembled-die bicomponent fiber 80 weight section, What impregnated 1 % of the weight of nonionic surface-active agent solution with the fineness of 1.5 deniers and 10 mm of fiber length's sheath-core textiles 19 weight section which consist of polypropylene which is a core component, and polyethylene which is sheath components, After having supplied underwater what impregnated 1 % of the weight of nonionic surface-active agent solution with bacterial cellulose 1 weight section (dry weight), agitating it for 3 minutes with the high speed mixer and making textiles disaggregate, it agitated gently within the chest equipped with a both-way revolving agitator (an agitor, made in the Shimazaki factory). Bacterial cellulose used the refining bacterial cellulose obtained by the method of JP,9-25302,A given in an example. Subsequently, 0.1 % of the weight of polyacrylamide solution (** agent) was added suitably promptly, it agitated gently succeedingly, and the uniform slurry was prepared. 50 cm in width and the nonwoven fabric of basis weight ² of 50g/m were manufactured with the cylinder machine using this slurry.

[0059]Besides [stream confounding processing], the account web was conveyed on the porous support of 100 meshes which is a stainless wire, and confounding processing was performed to both sides according to the pillar-shaped stream using five nozzle heads and tap water which have the conditions of the Table 1 table 1. The speed of confounding was a part for 20-m/, and it dried at 110 ** with the after-confounding suction drum dryer, and it obtained the wet stream confounding nonwoven fabric I.

[0060]

[Table 1]

ヘッド番号	1	2	3	4	5
ノズル径 (μm)	120	100	100	100	80
ノズル間隔 (mm)	1.2	0.6	0.6	0.6	0.8
列数	2	1	1	1	2
圧力 (kg/cm ²)	125	125	125	125	10

[0061]The polymer fixing treatment nonwoven fabric I was processed with the 135 ** hot calender roll higher than 128 ** which is the melting point of the sheath component of the sheath-core textiles which consist of polypropylene which is a core component, and polyethylene which is sheath components after a water dispersion given in Table 2 is impregnated, and the separator A for cells was obtained. The hot calender roll contact time of the nonwoven fabric was 30 seconds. The separator A for cells was 170 micrometers in basis weight 55 g/m², polymer coating weight 5 g/m², and thickness.

[0062]

[Table 2]

組成物	重量部
ポリアクリル酸 (重量平均分子量400万)	5
イオン交換水	95
ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル	0.1

[0063]The high-pressure mercury lamp was used for the water dispersion given in Table 3 for the example double union fixing treatment nonwoven fabric I after being impregnated and a drainer, and it irradiated with ultraviolet rays by 85 W/cm, it dried with a 110 ** suction drum dryer, and the separator B for cells was obtained. The separator B for cells was 170 micrometers in basis weight 56 g/m², polymer coating weight 6 g/m², and thickness.

[0064]

[Table 3]

組成物	重量部
アクリル酸/メタクリル酸ブチルエステル/メタクリル酸2-エチルヘキシル (単量体重量比5/4/1、重量平均分子量20万)	5
イオン交換水	95
ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル	0.2

[0065]The high-pressure mercury lamp was used for the water dispersion given in Table 4 for the example 3 polymer fixing treatment nonwoven fabric I after being impregnated and a drainer, and it irradiated with ultraviolet rays by 85 W/cm, it dried with a 110 ** suction drum dryer, and the separator C for cells was obtained. The separator C for cells was 170 micrometers in basis weight 58 g/m², polymer coating weight 8 g/m², and thickness.

[0066]

[Table 4]

組成物	重量部
アクリル酸/メタクリル酸ブチルエステル/メタクリル酸2-エチルヘキシル (単量体重量比3/5/2、重量平均分子量15万)	5
イオン交換水	95
ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル	0.2

[0067]Solution given in Table 5 was irradiated with the electron beam of the accelerating voltage of 200 kV, and 5Mrad after being impregnated and a drainer, the example 4 polymer fixing treatment nonwoven fabric I was dried with a 110 ** suction drum dryer, and the separator D for cells was obtained. The separator D for cells was 170 micrometers in basis weight 57 g/m², polymer coating weight 7 g/m², and thickness.

[0068]

[Table 5]

組成物	重量部
ポリアクリル酸 (重量平均分子量5万)	10
イオン交換水	90
ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル	0.1

[0069]The high-pressure mercury lamp was used for the water dispersion given in Table 6 for the example 5 polymer fixing treatment nonwoven fabric I after being impregnated and a drainer, and it irradiated with ultraviolet rays by 85 W/cm, it dried with a 110 ** suction drum dryer, and the separator E for cells was obtained. The separator E for cells was 170 micrometers in basis weight 56 g/m², polymer coating weight 6 g/m², and thickness.

[0070]

[Table 6]

組成物	重量部
スチレンスルホン酸/スチレン (単量体重量比75/25、 重量平均分子量10万)	10
イオン交換水	90
ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル	0.1

[0071]The comparative example 1 polymer fixing treatment nonwoven fabric I was processed with the 135 ** hot calender roll higher than 128 ** which is the melting point of the sheath component of the sheath-core textiles which consist of polypropylene which is a core component, and polyethylene which is sheath components after a water dispersion given in Table 7 is impregnated, and the separator X for cells was obtained. The separator X for cells was 170 micrometers in basis weight 60 g/m², polymer coating weight 10 g/m², and thickness.

[0072]

[Table 7]

組成物	重量部
アクリル酸/メタクリル酸ブチルエステル/メタクリル酸 2-エチルヘキシル (単量体重量比5/65/30、重量 平均分子量3万)	5
イオン交換水	95
ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル	0.2

[0073]It consisted of the fineness of 1.5 deniers and 50 mm of fiber length's sheath-core textiles which consist of polypropylene which is a manufacture core component of example 6 nonwoven fabric, and polyethylene which is sheath components, the dry type nonwoven fabric was processed with the hot calender roll (135 **), textiles were bonded by thermo-compression, and the nonwoven fabric II of basis weight 2 of 60g/m was obtained.

[0074]The polymer fixing treatment nonwoven fabric II was processed with the 135 ** hot calender roll higher than 128 ** which is the melting point of the sheath component of the sheath-core textiles which consist of polypropylene which is a core component, and polyethylene which is sheath components after a water dispersion given in Table 2 is impregnated, and the separator F for cells was obtained. The hot calender roll contact time of the nonwoven fabric was 30 seconds. The separator F for cells was 290 micrometers in basis weight 65 g/m², polymer coating weight 5 g/m², and thickness.

[0075]The comparative example double union fixing treatment nonwoven fabric II was processed with the 135 ** hot calender roll higher than 128 ** which is the melting point of the sheath component of the sheath-core textiles which consist of polypropylene which is a core component, and polyethylene which is sheath components after a water dispersion given in Table 7 is impregnated, and the separator Y for cells was obtained. The separator Y for cells was 295 micrometers in basis weight 69 g/m², polymer coating weight 9 g/m², and thickness.

[0076]About separator A-F for evaluation cells of the separator for cells and X, and Y, the following characterization was performed and the result was summarized in Table 5.

[0077]Electrolysis solution rate of adsorption : (i) A 2.5x18-cm specimen is extracted from each separator for cells, After performing predrying under 40**5 ** and making it below an official moisture regain, a specimen is neglected to the testing laboratory of a standard temperature-and-humidity state, a specimen is measured at intervals of 1 hour or more after that, and it changes into the state (moisture equilibrium state) where the mass difference before and behind that became less than 0.1% of next mass. Next, on the tank into which a potassium hydroxide

solution of specific gravity [in / for a specimen / 20**2 **] 1.3 was put, arrange and stop a lower end, and it is hung down and lowered at the horizontal rod of a predetermined height. The height (mm) in which a potassium hydroxide solution went up according to capillarity the state where dropped the horizontal rod and the lower end of each specimen was soaked into liquid only 5 mm, nothing, and 30 minutes afterward was measured.

[0078](ii) Electrolysis solution retention : extract a specimen with a size of 10x10 cm from each separator for cells, and set weight when it changes into a moisture equilibrium state to W (g). Next, after opening and immersing the specimen into the above-mentioned potassium hydroxide solution and neglecting it for 1 hour or more, it took out out of liquid and one angle of a specimen was hung, weight W_1 was measured 10 minutes afterward, and electrolysis solution retention (%) was computed from the following one formula.

[0079]

[Equation 1]

Electrolysis solution retention (%) = $[(W_1 - W) / W] \times 100$ [0080](iii) permeability: — the oxygen generated from the anode side should pass the separator for cells — the negative-electrode side — it penetrated and fragile permeability ($\text{cc}/\text{cm}^2/\text{sec}$) was measured as evaluation of a low price. By JIS-L-1096, fragile permeability measured the air content which passes a specimen 5 times using the fragile type permeability test machine, and showed the average value.

[0081](iv) Tensile strength : when twisting around an electrode plate, vertical (paper-milling flow direction) tensile strength ($\text{kg}/2\text{cm}$ width) was measured as a rule of thumb of intensity required in order to twist pulling to a flow direction, and the handling nature at the time of nonwoven fabric manufacture. By JIS-P-8113, tensile strength judged each separator for cells in 2 cm in width, and length of 20 cm, measured the load at the time of a fracture 10 times using tensilon measuring apparatus (cage ene tech company make; HTM-100), and showed the average value.

[0082](v) cell self-discharge characteristic: — as an anode — a foaming type nickel pole — as a negative electrode, a potassium hydroxide solution of specific gravity 1.3 was used as an electrolysis solution, separator A-E for cells and X-Z were respectively used for the hydrogen storing metal alloy as a separator, and the nickel hydride battery was produced. After carrying out constant current charge of these cells 120% by 1C, constant current discharge was carried out by 1C until cell voltage was set to 1.0V, and initial service capacity V_1 was measured.

Subsequently, where constant current charge is carried out 120% by 1C, after neglecting it for three days to a 60 ** thermostat, constant current discharge was carried out by 1C, service capacity V_2 was measured, and the capacity preservation rate (%) was searched for from two following formulas.

[0083]

[Equation 2] Capacity preservation rate (%) = $(V_2 / V_1) \times 100$ [0084](vi) Ion exchanged amounts : it washed several times after extracting a 1-g specimen and impregnating the HCl solution of 1N at 70 ** from each separator for cells for 1 hour until pH was set to 6-7 with ion exchange water. Subsequently, weight W_2 of the specimen after drying for 2 hours and cooling to a room

temperature with a 90 ** air blasting dryer was measured to 0.01 mg. After about 110 g of KOH solutions of 0.01N were impregnated at 70 ** in the specimen after a gravimetry for 1 hour, the specimen was taken out and the solution was cooled to the room temperature. About 100 g of solutions after cooling were weighed to 0.01g (S_1), and the neutralization titration was carried out with the HCl solution of 0.02N using the pH meter (made by Horiba). The blank solution was titrated similarly and computed the amount of potassium ion exchange from three following formulas. These ion exchanged amounts were made into the index of impurity capturing capacity.

[0085]

[Equation 3]

$$\text{カリウムイオン交換量 (meq/g)} = \frac{T_2 \times (S_1/S_2) - T_1}{W_2} \times \frac{E_1}{S_1} \times N \times F$$

However, T_1 : The amount of 0.02 N-HCl solutions used for titration of a testing liquid (ml)

T_2 : The amount of 0.02 N-HCl solutions used for titration of a blank solution (ml)

S_1 : Weight (g) of the extracted testing liquid

S_2 : Weight (g) of the extracted blank solution

W_2 : Weight (g) of the specimen after desiccation

E_1 : Gross weight (g) of the 0.01 N-KOH solution which added the specimen

N : concentration (N) of the HCl solution used for titration

F : HCl The factor of a solution [0086](vii) Electrolysis solution rate of adsorption after alkali treatment: a 2.5x18-cm specimen was extracted from each separator for cells, and it was immersed in a potassium hydroxide solution with a specific gravity [1.3] of 70 ** for three days, and it washed until it became with ion exchange water subsequently to neutrality. Then, after performing predrying under 40**5 ** and making it below an official moisture regain, a specimen is neglected to the testing laboratory of a standard temperature-and-humidity state, a specimen is measured at intervals of 1 hour or more after that, and it changes into the state (moisture equilibrium state) where the mass difference before and behind that became less than 0.1% of next mass. Next, on the tank into which a potassium hydroxide solution of specific gravity [in / for a specimen / 20**2 **] 1.3 was put, arrange and stop a lower end, and it is hung down and lowered at the horizontal rod of a predetermined height, The state where dropped the horizontal rod and the lower end of each specimen was soaked into liquid only 5 mm, nothing, and 30 minutes afterward, the height (mm) in which a potassium hydroxide solution went up according to capillarity was measured, and it was considered as the alkali-proof index.

[0087]

[Table 8]

項 (item)	電池用セパレータ (battery separator)							
目	A	B	C	D	E	F	X	Y
i	87	79	71	78	83	57	56	5
ii	390	367	361	372	385	256	251	150
iii	11.8	11.6	11.5	11.8	10.9	8.6	10.6	8.3
iv	8.1	7.8	7.5	7.6	8.0	6.6	7.4	6.4
v	72	68	66	72	73	58	60	42
vi	0.87	0.60	0.50	1.00	0.39	0.75	0.10	0.07
vii	84	76	66	69	79	53	50	3

[0088] Separator A-F for cells of this invention was able to be obtained without passing through the process in which a problem is in work environment, such as graft-ized processing and sulfonation treatment.

[0089] Separator A-E for cells of this invention using the nonwoven fabric I, The same nonwoven fabric was used and the compatibility to the high electrolysis solution for cells and ion exchange capacity, and alkali resistance were shown as compared with the separator X for cells which processed with the polymer containing the carboxylic acid group and/or sulfonic group which are not contained in the polymer concerning this invention. In the cell using separator A-E for cells, it was checked rather than the case where the separator X for cells is used that a self-discharge phenomenon can control effectively.

[0090] The separator F for cells of this invention using the nonwoven fabric II uses the same nonwoven fabric, As compared with the separator Y for cells of the comparative example which processed with the polymer containing the carboxylic acid group and/or sulfonic group which are not contained in the polymer concerning this invention, the compatibility to the high electrolysis solution for cells and ion exchange capacity, and alkali resistance were shown. In the cell using the separator F for cells, it was checked rather than the case where the separator Y for cells is

used that a self-discharge phenomenon can control effectively.

[0091]The separator A, B, and E for cells of this invention. A polymer contains the monomer containing a carboxylic acid group and/or a sulfonic group 40% of the weight or more, and since the weight average molecular weight is 100,000 or more, Even if compared with the separators C and D for cells of this invention, the compatibility to ion exchange capacity and an electrolysis solution high with the amount of low adherents and alkali resistance were shown.

[0092]Separator A-E for cells of this invention is a wet process nonwoven fabric.

And stream confounding processing is made.

The assembled-die bicomponent fiber is used as a microfilament. Therefore, as compared with the separator F for cells using a dry type nonwoven fabric, it excelled in the mechanical strength despite low basis weight, and formation was also good.

[0093]

[Effect of the Invention]As explained above, the separator for cells of this invention has the outstanding characteristic in compatibility with an electrolysis solution, alkali resistance, breathability, a mechanical strength, impurity capturing capacity, etc. Therefore, the cell of this invention which uses this separator for cells shows the outstanding self-discharge phenomenon control ability. It is possible to obtain these separators for cells under good work environment in the manufacturing method of the separator for cells of this invention.

[Translation done.]

Translation of Tables in References 4 (JP 11-238496 A)

[Table 1]

Head No.	1	2	3	4	5
nozzle diameter (μm)	120	100	100	100	80
nozzle spacing (mm)	1.2	0.6	0.6	0.6	0.8
rows	2	1	1	1	2
pressure (kg/cm^2)	125	125	125	125	10

[Table 2]

Composition	parts by weight
polyacrylic acid (weight-averaged molecular weight of 4,000,000)	5
ion-exchanged water	95
polyoxyethylene nonylphenyl ether	0.1

[Table 3]

Composition	parts by weight
acrylic acid/ methacrylic acid butyl ester/ 2-ethylhexyl methacrylate (monomer weight ratio of 5/4/1, weight-averaged molecular weight of 200,000)	5
ion-exchanged water	95
polyoxyethylene nonylphenyl ether	0.2

[Table 4]

Composition	parts by weight
acrylic acid/ methacrylic acid butyl ester/ 2-ethylhexyl methacrylate (monomer weight ratio of 3/5/2, weight-averaged molecular weight of 150,000)	5
ion-exchanged water	95
polyoxyethylene nonylphenyl ether	0.2

[Table 5]

Composition	parts by weight
polyacrylic acid (weight-averaged molecular weight of 50,000)	10
ion-exchanged water	90
polyoxyethylene nonylphenyl ether	0.1

[Table 6]

Composition	parts by weight
styrene sulfonate/ styrene (monomer weight ratio of 75/25, weight-averaged molecular weight of 100,000)	10
ion-exchanged water	90
polyoxyethylene nonylphenyl ether	0.1

[Table 7]

Composition	parts by weight
acrylic acid/ methacrylic acid butyl ester/ 2-ethylhexyl methacrylate (monomer weight ratio of 5/65/30, weight-averaged molecular weight of 30,000)	5
ion-exchanged water	95
polyoxyethylene nonylphenyl ether	0.2

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-238496

(43)公開日 平成11年(1999) 8 月31日

(51)Int.Cl.⁶
H 0 1 M 2/16

識別記号

F I
H 0 1 M 2/16

P

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平10-38446

(22)出願日 平成10年(1998) 2 月20日

(71)出願人 000005980

三菱製紙株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

(72)発明者 相澤 和佳奈

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱
製紙株式会社内

(72)発明者 松林 達朗

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱
製紙株式会社内

(72)発明者 兵頭 建二

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱
製紙株式会社内

(54)【発明の名称】 電池用セパレータ、電池用セパレータの製造方法および電池

(57)【要約】

【課題】本発明の課題は、親水性等に優れた電池用セパレータと、該電池用セパレータの容易な製造方法および、該電池用セパレータを使用した高い性能を有する電池を提供することにある。

【解決手段】ポリオレフィン系繊維からなる不織布の繊維表面の少なくとも一部が、カルボン酸基および／またはスルホン酸基を含有する単量体成分を含有する重合体で被覆されてなる電池用セパレータおよび該電池用セパレータを用いてなる電池。該重合体は、カルボン酸基および／またはスルホン酸基を含有する単量体成分を40重量%以上含有し、重量平均分子量が10万以上であることが望ましい。該電池用セパレータは、該重合体による繊維表面の被覆は、加熱処理もしくは活性光線を照射することで製造される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリオレフィン系繊維からなる不織布の繊維表面の少なくとも一部が、カルボン酸基および／またはスルホン酸基を含有する単量体成分を40重量%以上含有する重合体で被覆されてなることを特徴とする電池用セパレータ。

【請求項2】 ポリオレフィン系繊維からなる不織布の繊維表面の少なくとも一部が、カルボン酸基および／またはスルホン酸基を含有する単量体成分を含有する重量平均分子量10万以上の重合体で被覆されてなることを特徴とする電池用セパレータ。

【請求項3】 重合体がポリアクリル酸であることを特徴とする請求項1または2記載の電池用セパレータ。

【請求項4】 ポリオレフィン系繊維として、少なくとも一種の微細繊維を含有することを特徴とする請求項1～3のいずれか記載の電池用セパレータ。

【請求項5】 不織布が湿式不織布であることを特徴とする請求項1～4のいずれか記載の電池用セパレータ。

【請求項6】 不織布が水流交絡不織布であることを特徴とする請求項1～5のいずれか記載の電池用セパレータ。

【請求項7】 カルボン酸基および／またはスルホン酸基を含有する単量体成分を40重量%以上含有する重合体を含む溶液もしくは分散液に、ポリオレフィン系繊維からなる不織布を含浸せしめ、次いで該不織布を構成する少なくとも1種の繊維の融点以上に加熱して、重合体をポリオレフィン系繊維表面に固定化することを特徴とする電池用セパレータの製造方法。

【請求項8】 カルボン酸基および／またはスルホン酸基を含有する単量体成分を40重量%以上含有する重合体を含む溶液もしくは分散液に、ポリオレフィン系繊維からなる不織布を含浸せしめ、次いで該不織布に活性光線を照射して、重合体をポリオレフィン系繊維表面に固定化することを特徴とする電池用セパレータの製造方法。

【請求項9】 カルボン酸基および／またはスルホン酸基を含有する単量体成分を含有する重量平均分子量10万以上の重合体を含む溶液もしくは分散液に、ポリオレフィン系繊維からなる不織布を含浸せしめ、次いで該不織布を構成する少なくとも1種の繊維の融点以上に加熱して、重合体をポリオレフィン系繊維表面に固定化することを特徴とする電池用セパレータの製造方法。

【請求項10】 カルボン酸基および／またはスルホン酸基を含有する単量体成分を含有する重量平均分子量10万以上の重合体を含む溶液もしくは分散液に、ポリオレフィン系繊維からなる不織布を含浸せしめ、次いで該不織布に活性光線を照射して、重合体をポリオレフィン系繊維表面に固定化することを特徴とする電池用セパレータの製造方法。

【請求項11】 重合体がポリアクリル酸であることを

特徴とする請求項7～10のいずれか記載の電池用セパレータの製造方法。

【請求項12】 ポリオレフィン系繊維として、少なくとも一種の微細繊維を含有することを特徴とする請求項7～11のいずれか記載の電池用セパレータの製造方法。

【請求項13】 不織布が湿式不織布であることを特徴とする請求項7～12のいずれか記載の電池用セパレータの製造方法。

【請求項14】 不織布が水流交絡不織布であることを特徴とする請求項7～13のいずれか記載の電池用セパレータの製造方法。

【請求項15】 請求項1～6のいずれか記載の電池用セパレータを用いることを特徴とする電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電池用セパレータ、電池用セパレータの製造方法および電池に関し、特にニッケル-カドミウム電池、ニッケル-亜鉛電池、ニッケル-水素電池等のアルカリ二次電池用の電池用セパレータの製造方法、電池用セパレータおよび電池に関する。

【0002】

【従来の技術】現在、小型民生機器だけでなく、大型機器の駆動電源として、ニッケル-カドミウム電池、ニッケル-亜鉛電池、ニッケル-水素電池等のアルカリ二次電池が普及している。アルカリ二次電池は、高出力、高エネルギー密度、長寿命、高容量といった特性を有しており、広範囲の産業分野での利用が期待されている。

【0003】アルカリ二次電池は、少なくとも正極、負極、電池用セパレータ、電解液とから構成されている。アルカリ二次電池で使用されている電池用セパレータには、電解液（アルカリ性水溶液）との親和性が良く、吸液速度、保液性が優れていること、長時間の充放電の繰り返しに耐えることができる耐アルカリ性および耐酸化性を有していること、内部抵抗が小さく、電池内部で発生した気体、イオンの透過を防げることがない充分な通気性を有すること、電池の小型化に対応できるように薄膜であり、かつ厚みが均一で、機械的強度にも優れること等の性能が要求されている。

【0004】上記特性を満たす電池用セパレータとして、一般に不織布が使用される。不織布を構成する繊維としては、ポリエステル系繊維、ポリ塩化ビニル系繊維、ポリビニルアルコール系繊維、ポリアクリロニトリル系繊維、ポリアミド系繊維、ポリオレフィン系繊維等が用いられている。アルカリ二次電池として、従来一般的であったニッケル-カドミウム電池では、電解液との親和性に優れたポリアミド系繊維からなる不織布が用いられることが多かった。

【0005】アルカリ二次電池では、充電状態の電池を

高温下で保存すると、容量が低下していく自己放電現象が問題となっている。この一原因として、電池用セパレータの分解生成物による正極の還元反応が考えられている。特に、ポリアミド系繊維は、電解液によって加水分解されるために、分解生成物が生じやすく、自己放電現象が促進されるという欠点を有していた。この現象は、負極として水素吸蔵合金を用いたニッケル-水素電池でより問題となっている。

【0006】このため、耐アルカリ性および耐酸性に優れたポリオレフィン系繊維を主成分とする不織布が優位に用いられるようになった。しかし、ポリオレフィン系繊維は電解液に対する親和性が低いので、スルホン化処理、親水性単量体のグラフト重合処理、コロナ放電処理、界面活性剤浸漬処理に代表される親水化処理を行う必要がある。

【0007】上記親水化処理のうち、スルホン化処理およびグラフト重合処理は、スルホン酸基およびカルボン酸基等をイオン交換能を有する官能基をポリオレフィン繊維に導入することができ、かつこれらの官能基が不織布を構成する繊維に結合しているので、遊離することがないという利点を有している。これらの官能基は、電池内に含まれる窒素化合物、多価金属イオン等の不純物を捕捉し、電池特性を向上させると考えられている。しかしながら、スルホン化処理は、濃硫酸を使用するので、繊維が劣化するという欠点があるほか、作業環境が良くない、製造コストが高いという欠点もある。グラフト重合処理は、主にカルボン酸基を有する単量体および／またはオリゴマーを不織布を構成する繊維に結合させる処理であるが、カルボン酸基を有する単量体は刺激性が強く、作業環境が悪化するという問題がある。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、優れた親水性、イオン交換能等を有する電池用セパレータと、該電池用セパレータの容易かつ安全な製造方法および、該電池用セパレータを使用した高い性能を有する電池を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、次の発明を見出すに至った。

【0010】(1) ポリオレフィン系繊維からなる不織布の繊維表面の少なくとも一部が、カルボン酸基および／またはスルホン酸基を含有する単量体成分を40重量%以上含有する重合体で被覆されてなることを特徴とする電池用セパレータ。

【0011】(2) ポリオレフィン系繊維からなる不織布の繊維表面の少なくとも一部が、カルボン酸基および／またはスルホン酸基を含有する単量体成分を含有する重量平均分子量10万以上の重合体で被覆されてなることを特徴とする電池用セパレータ。

【0012】(3) 重合体がポリアクリル酸であることを特徴とする上記(1)または(2)記載の電池用セパレータ。

【0013】(4) ポリオレフィン系繊維として、少なくとも一種の微細繊維を含有することを特徴とする上記(1)～(3)のいずれか記載の電池用セパレータ。

【0014】(5) 不織布が湿式不織布であることを特徴とする上記(1)～(4)のいずれか記載の電池用セパレータ。

10 【0015】(6) 不織布が水流交絡不織布であることを特徴とする上記(1)～(5)のいずれか記載の電池用セパレータ。

【0016】(7) カルボン酸基および／またはスルホン酸基を含有する単量体成分を40重量%以上含有する重合体を含む溶液もしくは分散液に、ポリオレフィン系繊維からなる不織布を含浸せしめ、次いで該不織布を構成する少なくとも1種の繊維の融点以上に加熱して、重合体をポリオレフィン系繊維表面に固定化することを特徴とする電池用セパレータの製造方法。

20 【0017】(8) カルボン酸基および／またはスルホン酸基を含有する単量体成分を40重量%以上含有する重合体を含む溶液もしくは分散液に、ポリオレフィン系繊維からなる不織布を含浸せしめ、次いで該不織布に活性光線を照射して、重合体をポリオレフィン系繊維表面に固定化することを特徴とする電池用セパレータの製造方法。

【0018】(9) カルボン酸基および／またはスルホン酸基を含有する単量体成分を含有する重量平均分子量10万以上の重合体を含む溶液もしくは分散液に、ポリオレフィン系繊維からなる不織布を含浸せしめ、次いで該不織布を構成する少なくとも1種の繊維の融点以上に加熱して、重合体をポリオレフィン系繊維表面に固定化することを特徴とする電池用セパレータの製造方法。

30 【0019】(10) カルボン酸基および／またはスルホン酸基を含有する単量体成分を含有する重量平均分子量10万以上の重合体を含む溶液もしくは分散液に、ポリオレフィン系繊維からなる不織布を含浸せしめ、次いで該不織布に活性光線を照射して、重合体をポリオレフィン系繊維表面に固定化することを特徴とする電池用セパレータの製造方法。

40 【0020】(11) 重合体がポリアクリル酸であることを特徴とする上記(7)～(10)のいずれか記載の電池用セパレータの製造方法。

【0021】(12) ポリオレフィン系繊維として、少なくとも一種の微細繊維を含有することを特徴とする上記(7)～(11)のいずれか記載の電池用セパレータの製造方法。

50 【0022】(13) 不織布が湿式不織布であることを特徴とする上記(7)～(12)のいずれか記載の電池用セパレータの製造方法。

【0023】(14) 不織布が水流交絡不織布であることを特徴とする上記(7)～(13)のいずれか記載の電池用セパレータの製造方法。

【0024】(15) 上記(1)～(6)のいずれか記載の電池用セパレータを用いることを特徴とする電池。

【0025】本発明の電池用セパレータ(1)～(6)は、ポリオレフィン系繊維からなる不織布であるので、良好な電解液に対する耐性、耐酸化性を有する。また、不織布を構成する繊維表面に、カルボン酸基および/またはスルホン酸基が固定化されているので、アルカリ性電解液に対して良好な親和性を有しているほか、電池性能を劣化させる不純物を有効に捕捉することが可能であり、電池特性を向上させることができる。

【0026】本発明の電池用セパレータ(1)では、不織布を構成する繊維表面に固定化された重合体が、カルボン酸基および/またはスルホン酸基を含有する単量体成分を40重量%以上含有していることを特徴としている。このため、固定化される重合体量が少なくても、電池セパレータとして必要な電解液に対する親和性、不純物捕捉能等を発現することができる。40重量%未満では、電池用セパレータとして必要な不純物捕捉能、電解液に対する親和性を発現するために、不織布に固定化させる重合体の量を多くしなければならず、コストアップになるばかりか、繊維への固定化が完全にいかずに、一部の重合体が電池内で不純物となる場合がある。

【0027】本発明の電池用セパレータ(2)では、不織布を構成する繊維表面に固定化された、カルボン酸基および/またはスルホン酸基を含有する単量体成分を含有する重合体が重量平均分子量10万以上であることを特徴としている。カルボン酸基および/またはスルホン酸基を含有する単量体成分を含有する重合体は、アルカリ性液に対して溶解性を有するため、電解液に経時的に溶解する場合があるが、重量平均分子量が10万以上の場合には、溶解性が低下して、安定性が増す。

【0028】本発明の電池用セパレータ(3)のように、電池用セパレータ(1)または(2)において、重合体としてポリアクリル酸を好適に用いることができる。ポリアクリル酸はカルボン酸基を含有しているので、電解液に対する親和性、不純物捕捉能を効果的に発現する。

【0029】本発明の電池用セパレータ(4)のように、電池用セパレータ(1)～(3)のいずれかにおいて、ポリオレフィン系繊維として、少なくとも一種の微細繊維を含有すると、不織布の比表面積が大きくなるので、電解液の保液性を上げることもできる。

【0030】本発明の電池用セパレータ(5)のように、電池用セパレータ(1)～(4)のいずれかにおいて、不織布が湿式不織布であると、電池の小型化に対応した薄い電池用セパレータとなる。

【0031】本発明の電池用セパレータ(6)のよう

に、電池用セパレータ(1)～(5)のいずれかにおいて、不織布が水流交絡不織布であると、不織布を構成する繊維が3次的に強固に絡み合っているため、機械的強度が優れた電池用セパレータとなる。

【0032】本発明の電池用セパレータの製造方法(7)および(9)では、まず、不織布に親水性を発現させる効果を有するカルボン酸基および/またはスルホン酸基を含有する単量体成分を含有する重合体を含む溶液もしくは分散液に、不織布を含浸せしめる。次いで、該不織布を構成する少なくとも1種の繊維の融点以上に加熱して、該重合体と繊維とを融合させて、固定化させる。このようにして得られた電池用セパレータは、不織布の繊維が耐アルカリ性に優れたポリオレフィン系繊維であるので、繊維と融合した重合体は、電解液に溶出し難く、安定である。

【0033】本発明の電池用セパレータの製造方法(8)および(10)では、カルボン酸基および/またはスルホン酸基を含有する重合体を含む溶液もしくは分散液に、不織布を含浸せしめる。次いで、該不織布に紫外線、電子線等の活性光線を照射して、繊維表面および/または該重合体にラジカル種等の活性点等形成させる。重合体に生成した活性点と繊維表面に生成した活性点が反応することによって、重合体を繊維表面に化学的に固定化させる。また、重合体に生成した活性点が反応しあうことで、重合体がさらに高分子量となり、繊維と化学的に結合なされていない場合でも、電解液に対して不溶性になる。

【0034】本発明の電池用セパレータの製造方法(7)～(10)では、スルホン化処理やグラフト重合処理のように、刺激性物質を使用しないので、非常に作業環境が良好である。

【0035】本発明の電池用セパレータの製造方法(7)および(8)では、良好な電解液に対する親和性、不純物捕捉能等を有する本発明の電池用セパレータ(1)を得ることができる。

【0036】本発明の電池用セパレータの製造方法(9)および(10)では、不織布の繊維表面に固定化されたカルボン酸基および/またはスルホン酸基を含有する重合体が電解液に対して安定である電池用セパレータ(2)を得ることができる。

【0037】本発明の電池用セパレータの製造方法(11)では、本発明の電池用セパレータ(3)を得ることができる。ポリアクリル酸は廉価なので、工業的に有利である。

【0038】本発明の電池用セパレータの製造方法(12)では、ポリオレフィン系繊維として、少なくとも一種の微細繊維を含有することで、重合体の付着効率を高くすることができる。また、電解液の保液性に優れた本発明の電池用セパレータ(4)を得ることができる。

【0039】本発明の電池用セパレータの製造方法(1

3)では、薄膜化が可能な湿式抄造不織布を用いることで、本発明の電池用セパレータ(5)のように、電池の小型化に対応したセパレータを得ることができる。

【0040】本発明の電池用セパレータの製造方法(14)では、不織布が水流交絡不織布であると、工程上強いテンションをかけることが可能であり、作業性が良好である。また、機械的強度が優れた本発明の電池用セパレータ(6)を得ることができる。

【0041】本発明の電池(15)は、電解液に対する親和性等の性質に優れた本発明の電池用セパレータ(1)～(6)のいずれかを用いてなるので、高容量でかつ自己放電現象が起こりにくく、また長寿命であるという秀逸な特性を有する。

【0042】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

【0043】本発明の電池用セパレータおよび電池用セパレータの製造方法に係わるカルボン酸基および/またはスルホン酸基を含有する重合体において、該重合体を形成するカルボン酸基またはスルホン酸基を含有する単量体としては、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、無水イタコン酸、ステレンスルホン酸、ジビニルポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルスルホン酸、ビニルポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルスルホン酸、アクリル酸ポリエチレンスルホン酸等が挙げられる。

【0044】本発明の電池用セパレータおよび電池用セパレータの製造方法に係わる重合体は、上記単量体の単重合体もしくは、上記単量体と他の単量体の共重合体として得られる。他の単量体としては、(メタ)アクリル酸エステル、イタコン酸モノエステル、マレイン酸モノエステル、フマル酸モノエステル、ビニルベンゼン、ステレン、メチルスチレン、ジビニルベンゼン、メチルビニルケトン、フェニルビニルケトン、メチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル、アリルアルコール、酢酸ビニル、安息香酸ビニル、エチレン、プロピレン、ブテン、ブタジエン、イソプレン、1,5-ヘキサジエン-3-オール、2,5-ジメチル-1,5-ヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン、3,7-ジメチル-2,6-オクタジエン-1-オール等が挙げられる。

【0045】本発明の電池用セパレータおよび電池用セパレータの製造方法に係わるカルボン酸基および/またはスルホン酸基を含有する重合体は、これらの酸基を含有しない重合体に対して、グラフト重合処理、加水分解処理、スルホン化処理を行うことで得ることもできる。

【0046】本発明の電池用セパレータおよび電池用セパレータの製造方法に係わるカルボン酸基および/またはスルホン酸基を含有する重合体としては、市販の陽イオン交換樹脂を使用することも可能である。陽イオン交換樹脂としては、「デュオライオト」(住友化学製)、

「ダイヤイオン」(三菱化学製)、「ダウエックス」(ダウケミカル製)等が挙げられる。

【0047】本発明の電池用セパレータ(1)および電池用セパレータの製造方法(7)、(8)において、カルボン酸基および/またはスルホン酸基を含有する重合体の、該酸基を有する単量体の重合体に対する含有量は、40重量%以上が適当である。また、本発明の電池用セパレータ(2)および電池用セパレータの製造方法(9)、(10)において、カルボン酸基および/またはスルホン酸基を含有する重合体の重量平均分子量は10万以上が適当である。

【0048】本発明の電池用セパレータおよび電池用セパレータの製造方法に係わる不織布は、ポリオレフィン系繊維からなる。ポリオレフィン系繊維としては、ポリオレフィン単独からなる繊維、またはオレフィンとその他の単量体との共重合体とからなる繊維をいう。また、ポリオレフィン系繊維と他の繊維の混紡繊維であっても良い。(ポリ)オレフィンとしては、例えば(ポリ)エチレン、(ポリ)プロピレン、(ポリ)メチルペンテン、(ポリ)ブテン、(ポリ)エチレン-プロピレン、(ポリ)エチレン-ブテン-プロピレン等を挙げることができる。また、オレフィンと共重合が可能なその他の単量体としては、酪酸ビニル、酢酸ビニル、ビニルアルコール(酢酸ビニルを重合後、鹸化)等を挙げることができる。

【0049】本発明の電池用セパレータおよび電池用セパレータの製造方法に係わる不織布に用いることができる繊維の断面形状は、特に制限がなく、円形、楕円形、三角形、星形、T型、U型、Y型、葉状等を用いることができる。また、繊維に空隙を有するものも使用することができる。電池用セパレータに必要な保液性を考慮すると、微細繊維に分割する分割型複合繊維を用いることが好ましい。

【0050】本発明の電池用セパレータおよび電池用セパレータの製造方法に係わる不織布に用いることができる繊維は、繊維径は1～30μmが好ましい。また、繊維径が1～10μmの微細繊維を少なくとも一種用いることが好ましい。繊維径が1μmより細いと、不織布が緻密になりすぎて、気体透過性が低下する。逆に30μmよりも太くなると、空隙率は大きくなるものの、比表面積が低下し、保液性が低下する。また、繊維長は1～50mm好ましい。繊維長が50mmを超えると、不織布を製造する際に繊維のもつれが生じ、電池用セパレータの均一性が失われる。

【0051】本発明の電池用セパレータに係わる不織布は、乾式法、湿式抄造法のいずれの方法でも製造できるが、薄膜化に対応するためには、湿式抄造法が好ましい。

【0052】本発明の電池用セパレータに係わる不織布は、機械的強度に優れた水流交絡不織布を優位に用いる

ことができる。水流交絡処理は、不織布を支持体上に単層もしくは複層で載せて、ウェブ上方から水流を噴射して、不織布を構成している繊維を3次元的に交絡させる方法である。この水流交絡処理は、不織布の片面のみに行って、両面に行っても、何れでも良い。

【0053】本発明の電池用セパレータの製造方法では、カルボン酸基および／またはスルホン酸基を含有する単量体を含有する重合体を含む溶液もしくは分散液に、不織布を含浸せしめるが、該溶液もしくは分散液の媒体としては、水、有機溶媒を使用することができるが、作業環境が快適なことから水を好適に用いることができる。

【0054】上記溶液もしくは分散液と不織布との濡れ性が低い場合には、溶液もしくは分散液に界面活性剤を添加しても良い。また、含浸前の不織布に対して、コロナ放電処理、グロー放電処理、プラズマ放電処理等の親水化処理を施しても良い。

【0055】本発明の電池用セパレータの製造方法

(7)および(9)では、不織布を重合体の溶液もしくは分散液に含浸せしめた後、加熱することによって、重合体を繊維表面に固定化する。加熱温度は、不織布を構成する少なくとも一種の繊維の融点以上に設定する。

【0056】本発明の電池用セパレータの製造方法

(8)および(10)に係わる活性光線とは、紫外線、放射線(α線、γ線、電子線、X線、中性子線)等である。このうち、取り扱いおよび不織布の劣化の点から、紫外線と電子線が最も好適に用いられる。

【0057】

【実施例】本発明を実施例により詳説する。

*

*【0058】実施例1

湿式不織布の製造

ポリプロピレンとエチレン-ビニルアルコール共重合体とからなる織度3デニール、繊維分割後0.2デニール(3.9μm)、繊維長10mmの分割型複合繊維80重量部と、芯成分であるポリプロピレンと鞘成分であるポリエチレンとからなる織度1.5デニール、繊維長10mmの芯鞘繊維19重量部とを、ノニオン性界面活性剤1重量%溶液に含浸させたものと、バクテリアセルロース1重量部(乾燥重量)をノニオン性界面活性剤1重量%溶液に含浸させたものとを、水中に投入し、高速ミキサーで3分間攪拌して繊維を離解させた後、往復回転式攪拌機(アジター、島崎製作所製)を装着したチェスト内で緩やかに攪拌した。バクテリアセルロースは、特開平9-25302号公報の実施例記載の方法で得られた精製バクテリアセルロースを使用した。次いで、速やかにポリアクリルアミド0.1重量%水溶液(粘剤)を適宜添加し、引き続き緩やかに攪拌して、均一なスラリーを調製した。該スラリーを用い、丸網抄紙機で幅50cm、坪量50g/m²の不織布を製造した。

【0059】水流交絡処理

この上記ウェブを100メッシュのステンレスワイヤーである多孔質支持体上に搬送して、表1表1の条件を有する5つのノズルヘッドと水道水を用いて柱状水流により、両面に交絡処理を施した。交絡の速度は20m/分で、交絡後サクションドラムドライヤーで110℃で乾燥され、湿式水流交絡不織布Iを得た。

【0060】

【表1】

ヘッド番号	1	2	3	4	5
ノズル径(μm)	120	100	100	100	80
ノズル間隔(mm)	1.2	0.6	0.6	0.6	0.8
列数	2	1	1	1	2
圧力(kg/cm ²)	125	125	125	125	10

【0061】重合体固定化処理

不織布Iを表2記載の水分散液に含浸した後、芯成分であるポリプロピレンと鞘成分であるポリエチレンとからなる芯鞘繊維の鞘成分の融点である128℃より高い135℃の熱ロールで処理し、電池用セパレータAを得

※た。不織布の熱ロール接触時間は、30秒であった。電池用セパレータAは、坪量55g/m²、重合体付着量5g/m²、厚み170μmであった。

【0062】

【表2】

組成物	重量部
ポリアクリル酸(重量平均分子量400万)	5
イオン交換水	95
ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル	0.1

【0063】実施例2

重合体固定化処理

不織布Iを表3記載の水分散液に含浸、水切り後、高圧水銀ランプを使用して、85W/cmで紫外線を照射し、110℃のサクションドラムドライヤーで乾燥し

て、電池用セパレータBを得た。電池用セパレータBは、坪量56g/m²、重合体付着量6g/m²、厚み170μmであった。

【0064】

【表3】

11	12
組成物	重量部
アクリル酸/メタクリル酸ブチルエステル/メタクリル酸 2-エチルヘキシル (単量体重量比5/4/1、重量平均 分子量20万) イオン交換水 ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル	5 95 0.2

【0065】実施例3

重合体固定化処理

不織布Iを表4記載の水分散液に含浸、水切り後、高圧

水銀ランプを使用して、85W/cmで紫外線を照射

し、110℃のサクシヨンドラムドライヤーで乾燥し *

*て、電池用セパレータCを得た。電池用セパレータC

は、坪量58g/m²、重合体付着量8g/m²、厚み1

70μmであった。

10 【0066】

【表4】

組成物	重量部
アクリル酸/メタクリル酸ブチルエステル/メタクリル酸 2-エチルヘキシル (単量体重量比3/5/2、重量平均 分子量15万) イオン交換水 ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル	5 95 0.2

【0067】実施例4

重合体固定化処理

不織布Iを表5記載の水溶液に含浸、水切り後、加速電

圧200kV、5Mradの電子線を照射し、110℃

のサクシヨンドラムドライヤーで乾燥して、電池用セパ

※レータDを得た。電池用セパレータDは、坪量57g/

m²、重合体付着量7g/m²、厚み170μmであつ

た。

20 【0068】

【表5】

組成物	重量部
ポリアクリル酸 (重量平均分子量5万) イオン交換水 ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル	10 90 0.1

【0069】実施例5

重合体固定化処理

不織布Iを表6記載の水分散液に含浸、水切り後、高圧

水銀ランプを使用して、85W/cmで紫外線を照射

し、110℃のサクシヨンドラムドライヤーで乾燥し ★

★て、電池用セパレータEを得た。電池用セパレータE

は、坪量56g/m²、重合体付着量6g/m²、厚み1

70μmであった。

30 【0070】

【表6】

組成物	重量部
スチレンスルホン酸/スチレン (単量体重量比75/25、 重量平均分子量10万) イオン交換水 ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル	10 90 0.1

【0071】比較例1

重合体固定化処理

不織布Iを表7記載の水分散液に含浸した後、芯成分で

あるポリプロピレンと鞘成分であるポリエチレンとから

なる芯鞘繊維の鞘成分の融点である128℃より高い1 ☆

☆35℃の熱ロールで処理し、電池用セパレータXを得

た。電池用セパレータXは、坪量60g/m²、重合体付着量10g/m²、厚み170μmであった。

40 【0072】

【表7】

組成物	重量部
アクリル酸/メタクリル酸ブチルエステル/メタクリル酸 2-エチルヘキシル (単量体重量比5/65/30、重量 平均分子量3万) イオン交換水 ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル	5 95 0.2

【0073】実施例6

不織布の製造

芯成分であるポリプロピレンと鞘成分であるポリエチレ

50 ンとからなる織度1.5デニール、繊維長50mmの芯

精繊維からなり、乾式不織布を熱ロールで処理（135℃）して、繊維同士を熱圧着し、坪量60g/m²の不織布IIを得た。

【0074】重合体固定化処理

不織布IIを表2記載の水分散液に含浸した後、芯成分であるポリプロピレンと鞘成分であるポリエチレンとからなる芯鞘繊維の鞘成分の融点である128℃より高い135℃の熱ロールで処理し、電池用セパレータFを得た。不織布の熱ロール接触時間は、30秒であった。電池用セパレータFは、坪量65g/m²、重合体付着量5g/m²、厚み290μmであった。

【0075】比較例2

重合体固定化処理

不織布IIを表7記載の水分散液に含浸した後、芯成分であるポリプロピレンと鞘成分であるポリエチレンとからなる芯鞘繊維の鞘成分の融点である128℃より高い135℃の熱ロールで処理し、電池用セパレータYを得た。電池用セパレータYは、坪量69g/m²、重合体付着量9g/m²、厚み295μmであった。

【0076】電池用セパレータの評価

電池用セパレータA～FおよびX、Yについて、次の特性評価を行い、その結果を表5にまとめた。

【0077】(i) 電解液吸液速度：各電池用セパレータから2.5×18cmの試験片を採取し、40±5℃の下に予備乾燥を行い、公定水分率以下にした後、試験片を標準湿度状態の試験室に放置し、その後試験片を1時間以上の間隔で計量し、その前後の質量差が後の質量の0.1%以内になった状態（水分平衡状態）とする。次に試験片を20±2℃における比重1.3の水酸化カリウム溶液を入れた水槽上に所定高さの水平棒に下端を揃えて留めて垂れ下げ、水平棒を降下させて各試験片の下端が5mmだけ液中に浸かった状態となし、30分後に毛细管現象により水酸化カリウム溶液が上昇した高さ（mm）を測定した。

【0078】(ii) 電解液保持率：各電池用セパレータから10×10cmの大きさの試験片を採取し、水分平衡状態となしたときの重量をW（g）とする。次に、上記水酸化カリウム溶液中に試験片を広げて浸漬し、1時間以上放置した後、液中から取りだして試験片の一つの角を吊り下げ、10分後に重量W₁を測定し、次の式数1より電解液保持率（%）を算出した。

【0079】

【数1】

$$\text{電解液保持率 (\%)} = \left[\frac{(W_1 - W)}{W} \right] \times 100 \quad * \quad \text{【数3】}$$

$$\text{カリウムイオン交換量 (meq/g)} = \frac{T_2 \times (S_1/S_2) - T_1}{W_2} \times \frac{E_1}{S_1} \times N \times F$$

但し、T₁：試験溶液の滴定に使用した0.02N-HC
C1溶液量（ml）

T₂：ブランク溶液の滴定に使用した0.02N-HC

*【0080】(iii) 通気度：正極側から発生する酸素が電池用セパレータを経て負極側への透過するしやすさの評価として、フラジール通気度（cc/cm²/sec）を測定した。フラジール通気度は、JIS-L-1096により、フラジール型通気度試験機を用いて、試験片を通過する空気量を5回測定し、その平均値を示した。

【0081】(iv) 引張強度：電極板に巻き付ける際に、流れ方向に引っ張りながら巻き付けるために必要な強度と、不織布製造時の取扱性の目安として、縦（抄造流れ方向）の引張強度（kg/2cm幅）を測定した。引張強度は、JIS-P-8113により、各電池用セパレータを幅2cm、長さ20cmに裁断し、テンシロン測定機（オリエンテック社製；HTM-100）を用いて、破断時の荷重を10回測定し、その平均値を示した。

【0082】(v) 電池自己放電特性：正極として発泡式ニッケル極を、負極として水素吸蔵合金を、電解液として比重1.3の水酸化カリウム溶液を、セパレータとして電池用セパレータA～EおよびX～Zを各々用いて、ニッケル-水素電池を作製した。これらの電池を1Cで120%定電流充電した後、電池電圧が1.0Vになるまで1Cで定電流放電し、初期放電容量V₁を測定した。次いで、1Cで120%定電流充電した状態で60℃の恒温槽に3日間放置した後、1Cで定電流放電し、放電容量V₂を測定し、次式数2より、容量保存率（%）を求めた。

【0083】

$$\text{【数2】 容量保存率 (\%)} = (V_2/V_1) \times 100$$

【0084】(vi) イオン交換量：各電池用セパレータから、1gの試験片を採取し、1NのHCl溶液に、70℃で1時間含浸した後、イオン交換水でpHが6～7になるまで数回洗浄した。次いで、90℃の送風乾燥機で2時間乾燥し、室温まで冷却した後の試験片の重量W₂を0.01mgまで測定した。重量測定後の試験片を0.01NのKOH溶液約110gに、70℃で1時間含浸した後、試験片を取り出し、溶液を室温まで冷却した。冷却後の溶液約100gを0.01gまで量り取り（S₁）、pH計（堀場製作所製）を用いて、0.02NのHCl溶液で中和滴定した。ブランク溶液も同様に滴定し、次式数3より、カリウムイオン交換量を算出した。このイオン交換量を不純物捕捉能の指標とした。

【0085】

【数3】

E₁ 1 溶液量（ml）
S₁ 採取した試験溶液の重量（g）
S₂ 採取したブランク溶液の重量（g）

W₂ : 乾燥後の試験片の重量 (g)

E₁ : 試験片を添加した0.01N-KOH溶液の総重量 (g)

N : 滴定に使用したHCl溶液の濃度 (N)

F : HCl溶液のファクター

【0086】 (vii) アルカリ処理後の電解液吸液速度 : 各電池用セパレータから2.5×18cmの試験片を採取し、70℃の比重1.3の水酸化カリウム溶液に3日間浸漬し、次いでイオン交換水で中性になるまで洗浄した。その後、40±5℃の下に予備乾燥を行い、公定水分率以下にした後、試験片を標準温湿度状態の試験*

*室に放置し、その後試験片を1時間以上の間隔で計量し、その前後の質量差が後の質量の0.1%以内になった状態 (水分平衡状態) とする。次に試験片を20±2℃における比重1.3の水酸化カリウム溶液を入れた水槽上に所定高さの水平棒に下端を揃えて留めて垂れ下げ、水平棒を降下させて各試験片の下端が5mmだけ液中に浸かった状態となし、30分後に毛細管現象により水酸化カリウム溶液が上昇した高さ (mm) を測定し、耐アルカリ性の指標とした。

【0087】

【表8】

項 目	電池用セパレータ							
	A	B	C	D	E	F	X	Y
i	87	79	71	78	83	57	56	5
ii	390	367	361	372	385	256	251	150
iii	11.8	11.6	11.5	11.8	10.9	8.6	10.6	8.3
iv	8.1	7.8	7.5	7.6	8.0	6.6	7.4	6.4
v	72	68	66	72	73	58	60	42
vi	0.87	0.60	0.50	1.00	0.39	0.75	0.10	0.07
vii	84	76	66	69	79	53	50	3

【0088】本発明の電池用セパレータA~Fは、グラフト化処理、スルホン化処理等の作業環境に問題がある工程を経ることなく、得ることができた。

【0089】不織布Iを用いた本発明の電池用セパレータA~Eは、同じ不織布を使用して、本発明に係わる重合体に含まれないカルボン酸基および/またはスルホン酸基を含有する重合体で処理を行った電池用セパレータXと比較して、高い電池用電解液への親和性およびイオン交換能、耐アルカリ性を示した。また、電池用セパレータA~Eを用いた電池では、電池用セパレータXを用いた場合よりも、自己放電現象が効果的に抑制できることが確認された。

【0090】不織布IIを用いた本発明の電池用セパレータFも、同じ不織布を使用して、本発明に係わる重合体に含まれないカルボン酸基および/またはスルホン酸基を含有する重合体で処理を行った比較例の電池用セパレータYと比較して、高い電池用電解液への親和性およびイオン交換能、耐アルカリ性を示した。また、電池用セパレータFを用いた電池では、電池用セパレータYを用いた場合よりも、自己放電現象が効果的に抑制できることが確認された。

【0091】本発明の電池用セパレータA、BおよびE

20 は、重合体がカルボン酸基および/またはスルホン酸基を含有する単量体を40重量%以上含有し、かつその重量平均分子量が10万以上であるので、本発明の電池用セパレータCおよびDと比較しても、低付着量ながら高いイオン交換能および電解液への親和性、耐アルカリ性を示した。

【0092】本発明の電池用セパレータA~Eは、湿式不織布であり、かつ水流交絡処理がなされている。また、微細繊維として分割型複合繊維を用いている。したがって、乾式不織布を用いた電池用セパレータFと比較して、低坪量ながらも機械的強度に優れ、また地合も良好であった。

【0093】

【発明の効果】以上説明したごとく、本発明の電池用セパレータは、電解液との親和性、耐アルカリ性、通気性、機械的強度、不純物捕捉能等において、優れた特性を有している。したがって、該電池用セパレータを使用した本発明の電池は、優れた自己放電現象抑制能を示す。また、本発明の電池用セパレータの製造方法では、これらの電池用セパレータを、良好な作業環境下で得ることが可能である。